

JP 2001-11424

AN 2001:41947 CAPLUS  
 DN 134:101995  
 TI UV curable adhesive compositions  
 IN Iyoshi, Shuzo  
 PA Daicel Chemical Industries, Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C09J201-00  
 ICS C08G063-08; C08L021-00; C08L063-08; C08L071-00; C09J153-02;  
 C09J163-00  
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)  
 Section cross-reference(s): 39

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
✓ PI	JP 2001011424	A2	20010116	JP 1999-188258	19990701
PRAI	JP 1999-188258		19990701		

AB Title comps. comprise (A) cyclic compds. with Mn .ltoreq.2500 and .gtoreq.1 cyclic functional group polymerizable by ring opening, (B) polymeric compds. with Mn 10,000-2,000,000, soly. to A .gtoreq.5%, and rubber elasticity (tensile elongation at break .gtoreq.600%), (C) cationic curing catalysts, and optionally (D) tackifiers, where A 10-90%, B 10-50%, D 0-60%, A + B + D 100%, and C 0.01-10 parts based on 100 parts A + B + D. Thus, a compn. comprising Placel M 49, Epofriend A 1020 21, KE 311 30, and Daicat 11 2 parts was heated, applied on a poly(ethylene terephthalate) film, and irradiated with UV to give an adhesive sheet with curing time .ltoreq.1 min and good peeling strength and holding power to stainless steel.

ST UV curable adhesive sheet prepn

IT Epoxides  
 RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (C10-12-alkyl, Aoex 24, polymers with Epofriend A 1020 or ENR 50; prepn. of UV curable adhesive sheets)

IT Styrene-butadiene rubber, uses  
 RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (block, triblock, epoxidized, Epofriend A 1020, polymers with Placel M or Aoex 24; prepn. of UV curable adhesive sheets)

IT Crosslinking catalysts  
 (cationic; prepn. of UV curable adhesive sheets)

IT Natural rubber, uses  
 RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (epoxidized, ENR 50, polymers with Aoex 24; prepn. of UV curable adhesive sheets)

IT Resin acids  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (esters with glycerol, KE 311, tackifiers; prepn. of UV curable adhesive sheets)

IT Adhesives  
 (photocurable; prepn. of UV curable adhesive sheets)

IT Adhesive films  
Tackifiers  
 (prepn. of UV curable adhesive sheets)

IT Polyesters, uses  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(substrate; prepn. of UV curable adhesive sheets)

IT 75482-18-7, Daicat 11  
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
 (curing catalyst; prepn. of UV curable adhesive sheets)

IT 502-44-3DP, Placel M, polymers with Epofriend A 1020  
 RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (prepn. of UV curable adhesive sheets)

IT 12597-68-1, Stainless steel, miscellaneous  
 RL: MSC (Miscellaneous)  
 (prepn. of UV curable adhesive sheets with good adhesion to)

IT 106107-54-4P  
 RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
 (styrene-butadiene rubber, block, triblock, **epoxidized**,  
 Epofriend A 1020, polymers with Placel M or Aoex 24; prepn. of UV curable adhesive sheets)

IT 25038-59-9, Poly(ethylene terephthalate), uses  
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)  
 (substrate; prepn. of UV curable adhesive sheets)

RN 308076-16-6 REGISTRY \*

\* Use of this CAS Registry Number alone as a search term in other STN files may

result in incomplete search results. For additional information, enter HELP RN\* at an online arrow prompt (=>).

CN Rubber, butadiene-styrene, block, triblock, epoxidized (CA INDEX NAME)

OTHER CA INDEX NAMES:

CN Styrene-butadiene rubber, block, triblock, epoxidized

OTHER NAMES:

CN A 1020

CN Butadiene-styrene rubber, triblock, epoxidized

CN CT 135

CN Epofriend 1005

CN Epofriend 1010

CN **Epofriend 1020**

CN Epofriend A 1005

CN Epofriend A 1010

CN **Epofriend A 1020**

CN Epofriend AT 000

CN Epofriend AT 014

CN Epofriend AT 015

CN Epofriend AT 212

CN Epofriend CT 135

CN Epoxidized triblock butadiene-styrene rubber

CN ESBS 420

CN ESBS-A 1005

CN ESBS-A 1010

CN ESBS-A 1020

CN Triblock butadiene-styrene rubber, epoxidized

CN Triblock epoxidized butadiene-styrene rubber

MF Unspecified

CI MAN, CTS

SR CA

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE \*\*\*

L6 ANSWER 2 OF 2 REGISTRY COPYRIGHT 2003 ACS

RN 221657-66-5 REGISTRY

CN **Epofriend AT 1020 (9CI)** (CA INDEX NAME)

ENTE An epoxidized butadiene-styrene triblock copolymer (Daicel Chemical Ind., Ltd.)

MF Unspecified

CI PMS, MAN

PCT Manual registration

SR CA

LC STN Files: CA, CAPLUS

\*\*\* STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE \*\*\*

2 REFERENCES IN FILE CA (1957 TO DATE)

2 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1957 TO DATE)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-11424

(P2001-11424A)

(43)公開日 平成13年1月16日(2001.1.16)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 9 J 201/00		C 0 9 J 201/00	4 J 0 0 2
C 0 8 G 63/08		C 0 8 G 63/08	4 J 0 2 9
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	4 J 0 4 0
63/08		63/08	
71/00		71/00	
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-188258

(22)出願日 平成11年7月1日(1999.7.1)

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 伊吉 就三

兵庫県姫路市勝原区朝日谷296-4

(74)代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紫外線硬化性粘着剤組成物

(57)【要約】

【課題】 従来のホットメルト粘着剤の場合のような耐熱保持力上の問題、アクリル樹脂系粘着剤の場合のような残留モノマーによる刺激臭発生、低粘着保持力等の問題を包含しない新しい粘着剤を得るための組成物を提供すること。

【解決手段】 重量平均分子量が2,500以下で分子内に1個の開環により重合可能な環状官能基を有する環状化合物(A)を10~90重量%、重量平均分子量が10,000~2,000,000、環状化合物(A)に少なくとも5重量%は溶解可能、且つ引張り破断伸度が少なくとも600%であるゴム弾性を有する高分子量化合物(B)を10~50重量%、粘着付与剤(D)が0~60重量%(これら三者の合計は100重量%)及び前三者の合計100重量部に対しカチオン硬化触媒(C)を0.01~10重量部配合してなる紫外線硬化性粘着剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が2,500以下であり、分子内に少なくとも1個の開環により重合可能な環状官能基を有する環状化合物(A)、重量平均分子量が10,000~2,000,000であり、環状化合物(A)に少なくとも5重量%は溶解可能であり、且つ引張り破断伸度が少なくとも600%であるゴム弾性を有する高分子量化合物(B)及び必要に応じて配合される粘着付与剤(D)からなり、配合割合は、環状化合物(A)が10~90重量%、高分子化合物(B)が10~50重量%、粘着付与剤(D)が0~60重量%(ここではこれら三成分の合計は100重量%)であり、かつこれら三成分の合計100重量部に対しカチオン硬化触媒(C)を0.01~10重量部配合してなる紫外線硬化性粘着剤組成物。

【請求項2】 環状化合物(A)が、その分子内に1個のエポキシ基を有するモノエポキシ化合物である請求項1記載の紫外線硬化性粘着剤組成物。

【請求項3】 環状化合物(A)が、 $\epsilon$ -カプロラクトン、オキセタン、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)及びオキソ環の開環により重合可能な環状化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種からなる請求項1記載の紫外線硬化性粘着剤組成物。

【請求項4】 高分子量化合物(B)が、ビニル芳香族化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロック(B1)と共役ジエン化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロック(B2)からなるブロック共重合体である請求項1~3のいずれかに記載の紫外線硬化性粘着剤組成物。

【請求項5】 高分子量化合物(B)が、その共役ジエン化合物に基づくモノマー単位の少なくとも一部がエポキシ化されてなるエポキシ変性ブロック共重合体である請求項4記載の紫外線硬化性粘着剤組成物。

【請求項6】 高分子量化合物(B)が、その共役ジエン化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロックが部分的に水素添加されており、不飽和結合の含有量が30モル%以下である請求項4又は5記載の紫外線硬化性粘着剤組成物。

【請求項7】 三成分の合計100重量%に対し、粘着付与剤(D)を1~60重量%配合してなる請求項1~6のいずれかに記載の紫外線硬化性粘着剤組成物。

【請求項8】 三成分の合計100重量部に対し、更に可塑剤(E)又はオイル(F)を1~20重量部配合してなる請求項1~7のいずれかに記載の紫外線硬化性粘着剤組成物。

【請求項9】 三成分の合計100重量部に対し、更に添加剤(G)を1~10重量部配合してなる請求項1~8のいずれかに記載の紫外線硬化性粘着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線(UV)照射により硬化することができ、しかも粘着性及び凝集力に優れた無溶剤型の粘着剤組成物に関する。この粘着剤組成物は粘着テープ、梱包テープ、表示用ラベル、ステッカー等の粘着剤の他、建材、電気製品、自動車用粘着剤等の構造用粘着剤に適用できるものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の粘着剤組成物は、ゴム状高分子化合物に粘着付与剤やオイル、可塑剤その他の添加剤を加えたものであり、粘着剤として使用する場合は該粘着剤組成物の溶液を作り、該溶液を基材に塗布する方法が通常採られるが、通常、塗布厚みは非常に薄い場合が多いので、粘着剤の溶液はかなり多量の溶剤で希釈する必要がある。溶剤には有機溶媒を使用する場合が多く、有機溶媒の蒸気の大气中への漏洩は避け難いため、製造所内外における環境汚染の原因となり、また溶剤が多量に使用される場合は塗布、乾燥後に回収する必要があるために大型の設備と大量のエネルギーが必要となってくる。

【0003】上記の問題を解決するために、ホットメルト粘着剤やUV照射による硬化を利用したアクリル樹脂系粘着剤等、溶剤を使用しない粘着剤が提案されている。しかしこれらの粘着剤は、例えばホットメルト粘着剤は、その加熱塗布時には低粘度状態に保つ必要性からかなり高温に加熱溶融する必要がある。そのため、従来の通常のホットメルト粘着剤は、耐熱保持力に欠けるといふ本質的な問題をかかえている。また、UV照射による硬化反応を利用するアクリル樹脂系粘着剤の場合は、アクリル樹脂中に残留するアクリルモノマーの完全な脱気は困難であり、最終製品の粘着剤から該モノマーに起因する強い刺激臭が発生するという問題がある。更に主成分としてのアクリル樹脂の分子量が比較的小さい上、架橋反応が困難であるため粘着保持力が弱く、ラベル、紙の接着等その使用範囲に制約がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、従来のホットメルト粘着剤の場合のような耐熱保持力上の問題を持たず、またアクリル樹脂系粘着剤の場合のような残留モノマーによる刺激臭発生、低粘着保持力等の問題を包含しない新しい粘着剤を得るための組成物を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究をした結果、粘着剤組成物においてゴム弾性を有する特定の化合物を、比較的低分子量のエポキシ化合物等、開環により重合可能な環状化合物に溶解し又は機械的に混合し、室温又は適当な温度に加熱し、カチオン硬化触媒の存在下にUV照射することによって、基材に塗布可能で、かつ前記問題を解決できる粘着剤組成物を得ることができるとの知見を得て本発明

を完成した。本発明の要旨は以下の通りである。

【0006】第1の発明は、重量平均分子量が2,500以下であり、分子内に少なくとも1個の開環により重合可能な環状官能基を有する環状化合物(A)、重量平均分子量が10,000~2,000,000であり、環状化合物(A)に少なくとも5重量%は溶解可能であり、且つ引張り破断伸度が少なくとも600%であるゴム弾性を有する高分子量化合物(B)及び必要に応じて配合される粘着付与剤(D)からなり、配合割合は、環状化合物(A)が10~90重量%、高分子化合物(B)が10~50重量%、粘着付与剤(D)が0~60重量%(ここではこれら三成分の合計は100重量%)であり、かつこれら三成分の合計100重量部に対しカチオン硬化触媒(C)を0.01~10重量部配合してなる紫外線硬化性粘着剤組成物に関する。第2の発明は、環状化合物(A)が、その分子内に1個のエポキシ基を有するモノエポキシ化合物である上記第1の発明のUV硬化性粘着剤組成物に関する。第3の発明は、環状化合物(A)が、 $\epsilon$ -カプロラクトン、オキセタン、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)及びオキソ環の開環により重合可能な環状化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種からなる上記第1の発明のUV硬化性粘着剤組成物に関する。第4の発明は、高分子量化合物(B)が、ビニル芳香族化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロック(B1)と共役ジエン化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロック(B2)からなるブロック共重合体である上記第1~第3のいずれかの発明のUV硬化性粘着剤組成物に関する。第5の発明は、高分子量化合物(B)が、その共役ジエン化合物に基づくモノマー単位の少なくとも一部がエポキシ化されてなるエポキシ変性ブロック共重合体である上記第4の発明のUV硬化性粘着剤組成物に関する。第6の発明は、高分子量化合物(B)が、その共役ジエン化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロックが部分的に水素添加されており、不飽和結合の含有量が30モル%以下である上記第4又は第5の発明のUV硬化性粘着剤組成物に関する。第7の発明は、三成分の合計100重量%に対し、粘着付与剤(D)を1~60重量%配合してなる上記第1~第6の発明のいずれかのUV硬化性粘着剤組成物に関する。第8の発明は、三成分の合計100重量部に対し、更に可塑剤(E)またはオイル(F)を1~20重量部配合してなる上記第1~第7の発明のいずれかのUV硬化性粘着剤組成物に関する。第9の発明は、三成分の合計100重量部に対し、更に添加剤(G)を1~10重量部配合してなる上記第1~第8の発明のいずれかのUV硬化性粘着剤組成物に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明は概略、重量平均分子量が2,500以下の環状化合物(A)、重量平均分子量が

10,000~2,000,000であり、環状化合物(A)に少なくとも5重量%は溶解可能で、引張り破断伸度が少なくとも600%であるゴム弾性を有する高分子量化合物(ゴム状高分子化合物とも言う。)(B)及びカチオン硬化触媒(C)を配合してなるUV硬化性粘着剤組成物に関するものである。この配合の作用効果を先ず機構的に考察する。低分子量の環状化合物(A)は溶媒又は軟化剤として働き、ゴム状高分子化合物(B)を液状またはゲル状にすることによって流動性を付与し、基材上への塗布を可能にする。基材上へ塗布後はカチオン触媒(C)の存在及びUV照射により環状化合物(A)は重合又は架橋し、適度の重合度を有するオリゴマーを生成し、ゴム状高分子化合物(B)の高分子量可塑剤としての機能を有するオリゴマーに転換される。これにより溶剤の使用を必要としない粘着剤組成物が得られるものと考えられる。

【0008】本発明において使用される環状化合物(A)は、重量平均分子量が2,500以下、好ましくは150~1,000という低分子量のものである。重量平均分子量が2,500を超えた該環状化合物(A)は、一般的に室温で固体であるためにそれ自体の取扱いが難しい。またゴム状高分子化合物(B)との混合性又は該高分子化合物の溶解性が悪い他、得られる粘着剤組成物は加熱しても低粘度化しないために基材への塗布が困難になり、場合によれば塗布が不可能にさえる。上記ゴム状高分子化合物(B)の溶解性、溶解に要する時間の経済性、環状化合物(A)自体の安定性及び、その結果得られる組成物の保存性等の諸点を考慮すると重量平均分子量は150~1,000なる範囲が好ましい。

【0009】上記環状化合物(A)の分子構造は、分子内にエポキシ基を有するもの、その他開環することにより重合可能な環状官能基を少なくとも1個有するものであれば特に限定されるものではない。環状化合物(A)としては分子内にエポキシ基又は他の環状官能基を有する脂肪族系、脂環族系又は芳香族系化合物のいずれでもよいが、カチオン硬化反応を利用する本発明の粘着剤組成物においては、エチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、 $\epsilon$ -カプロラクトン、オキセタン、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)及びオキソ環の開環により重合可能な環状化合物が好ましい例として挙げられる。さらに、上記の環状化合物が環状官能基を分子内の主鎖または側鎖に含まれる化合物が挙げられる。具体的には、平均炭素数13個のアルキレンオキサイド(商品名:AOEX24、重量平均分子量:196、ダイセル化学工業社製)、平均炭素数17個のアルキレンオキサイド(商品名:AOEX68、重量平均分子量:252、ダイセル化学工業社製)、スチレンオキシド(商品名:STO、分子量:120、ダイセル化学工業社製)、プロピレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、グリシドールを挙げることができ

る。これらの化合物はカチオン硬化触媒(C)により、更に加熱またはUV照射により開環重合を開始し、自ら直鎖状に分子延長する。ゴム状高分子化合物にエポキシ基を含有する共重合体を使用している場合にあっては、同時に該エポキシ基と反応して架橋反応を生ずる。その結果、毒性の低い化合物で組成物を構成することができ、臭気の低い粘着剤組成物を提供することができる。

【0010】分子内に1個のエポキシ基を有する脂肪族系化合物としては、エチルアルコール、プロピルアルコール等の脂肪族アルコールにエピクロルヒドリンを反応させることにより得られるアルキレングリシジルエーテル等を挙げることができる。

【0011】なお、これらエポキシ基を有する化合物等、開環により重合可能な環状官能基を有する環状化合物のうち、ゴム状高分子化合物(B)の溶解性、得られる粘着性組成物の保存安定性の点でε-カプロラクトン、炭素数が平均13のアルキレンオキサイド(例えば、前記商品名AOEX24)、炭素数が平均17のアルキレンオキサイド(例えば、前記商品名AOEX68)、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシドが特に好ましい。

【0012】本発明に係る粘着剤組成物を構成するゴム状高分子化合物(B)の重量平均分子量は10,000~2,000,000、好ましくは100,000~150,000の範囲のものである。重量平均分子量が10,000未満の場合は十分な粘着力が得られず、逆に2,000,000を超えると実質的に取扱いが困難になり好ましくない。

【0013】更に本発明に係るゴム状高分子化合物(B)は、その使用量の5重量%以上が前記環状化合物(A)に、常温(25℃)において溶解していることが要求される。更には10重量%以上が溶解することが好ましく、100重量%溶解(完全溶解)していることが最も好ましい。5重量%未満では、たとえ機械的に分散、混合しても、均一な組成物の溶液を作ることが困難となる。さらに組成成分の分離を生じ易く、保存安定性に欠ける。なお、通常、溶解時は環状化合物(A)とゴム状高分子化合物(B)を加熱するが、混合物を常温に戻したときに、上記のようにゴム状高分子化合物が完全溶解していることが好ましい。

【0014】また、ゴム状高分子化合物(B)には、引張り破断伸度が少なくとも600%、好ましくは650%以上あることが要求される。該化合物(B)は外力に対し伸度が殆どない、硬化した固化接着剤を構成するものではなくて、外力に対して所定の範囲で弾性変形可能な柔軟性のある粘着剤を構成する成分であるからであり、このような粘着剤の破断伸度としては600%が最低要求される。

【0015】上記分子量、溶解性及び破断伸度の諸特性を満たし得るゴム状高分子化合物の種類については特に

限定されるものではない。具体例としては天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体(ブロック共重合体を含む)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、ポリブタジエンゴム、ポリイソブチレンゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。特に、ビニル芳香族化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロック(B1)と共役ジエン化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロック(B2)とからなるブロック共重合体が好適であり、上記例示のスチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体等がこれに該当する。

【0016】なお、分子内に共役ジエン化合物に基づくモノマー単位を有するもの、すなわち共役ジエン化合物に由来する不飽和結合を有するこれらのゴム状高分子化合物(B)は、その不飽和結合の一部をエポキシ化したものを使用することができる。分子内の不飽和結合の一部をエポキシ化することにより環状化合物(A)との相溶性が改善され、更に、分子内にエポキシ基等を有する環状化合物(A)により適度に架橋され、得られる粘着剤組成物の凝集力を改善する効果があり、好ましい態様である。

【0017】上記のようなエポキシ化をした例として、同一分子内にビニル芳香族化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロック(B1)と共役ジエン化合物に基づくモノマー単位を主体とする重合体ブロック(B2)とからなるブロック共重合体(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体)の炭素-炭素二重結合の一部をエポキシ化したものが挙げられる。具体的な市販品としてはエポキシ化スチレン-ブタジエンブロック共重合体であるエポフレンドA1020(ダイセル化学工業社製、分子量:約10万、エポキシ当量:約500、MFR:190℃、荷重2.16kgの条件下、10g/10分、破断伸度865%)が挙げられる。更に、エポキシ化天然ゴム(商品名:ENR-10、エポキシ化率:10%、商品名:ENR-25、エポキシ化率:25%、商品名:ENR-50、エポキシ化率:50%、いずれも加商(株)製)が挙げられる。

【0018】更に、上記ゴム状高分子化合物(B)の分子内に不飽和結合を含むものは、該不飽和結合の少なくとも一部を、好ましくは不飽和結合の含有量を水素添加前に比べ30モル%以下まで水素添加されるが、その効

果として粘着性組成物の化学的安定性を増し、耐候性を改善することができることに加え、ポリオレフィン樹脂への接着性を改善することができる。不飽和結合の少なくとも一部が水素添加されたものの例としてスチレン-ブタジエン共重合体の水素添加物ダイナロン1320P (JSR社製)、スチレン-イソブレンブロック共重合体の水素添加物セプトン1001、1050 (クラレ社製)を挙げることができる。更にまた、該部分水添物の残余炭素-炭素二重結合の一部または全部をエポキシ化したもの、そのまま単独で、または非水添物のエポキシ化したものと混合して、同様に使用することができる。

【0019】本発明に係る粘着剤組成物に係る第3の成分は、UV照射下に進むエポキシ基のカチオン硬化反応用カチオン硬化触媒(C)である。カチオン硬化触媒(C)は、紫外線により分解して強酸を発生するものであれば特に限定されるものではない。具体的には、アリルジアゾニウム塩(例えば旭電化社製、P-33)、アリルヨードニウム塩(例えばサートマー社製、CD-1012)、アリルスルフォニウム塩(例えば3M社製、FC-512、FC-509;サートマー社製、CD-1011;ダイセル化学工業社製、DAICAT11;GE社製、UVE1014;ユニオンカーバイド社製、UVI-6974、UVI-6970、UVI-6990、UVI-6950;旭電化社製、SP-170、SP-150)、アレン-イオン錯体(例えばチバガイギー社製CG-24-61)等が挙げられる。

【0020】上述のカチオン硬化触媒の存在下にUV照射をすることにより、環状化合物(A)の他、ゴム状高分子化合物(B)に存在することのある二重結合の一部をエポキシ化したものとの間において適度に架橋させることができ、その結果、粘着力を保持したまま凝集力を高めることができる。

【0021】本発明に係る粘着剤組成物には、上記環状化合物(A)は10~90重量%、ゴム状高分子化合物(B)は10~60重量%、及び任意成分であり後記粘着付与剤(D)0~60重量%(ここではこれら三成分の合計は100重量%)であり、これら三成分の合計100重量部に対し、カチオン硬化触媒(C)は0.01~10重量部配合される。粘着付与剤(D)を配合しない場合は、当然環状化合物(A)と高分子化合物(B)の合計は100重量%であり、両成分は前記範囲の内、合計が100重量%になるように選ばれる。該環状化合物(A)の配合量は好ましくは20~50重量%である。配合量が90重量%を超えると粘着剤組成物中の環状化合物の量が相対的に過剰になり、得られる粘着剤組成物が硬くなりやすいため好ましくない。逆に10重量%未満の場合は硬化性に著しい障害を生ずるので好ましくない。

【0022】一方、ゴム状高分子化合物(B)の配合量

は好ましくは10~40重量%である。該ゴム状高分子化合物(B)の配合量が10重量%未満では充分な凝集力を有する粘着剤組成物が得られず、硬化性、剥離性、保持力に著しい障害を生じ、更にはUV照射、硬化処理後にも未反応の部分の反応が徐々に進行することにより、組成物の粘着性に経時変化が生じ、粘着性が失われる。逆に50重量%を超えると、環状化合物(A)との混合が困難となり、更には得られる粘着剤組成物の粘度が高くなり過ぎて、基材への塗布ができなくなり好ましくない。

【0023】上記カチオン硬化触媒(C)の配合量は前記三成分の合計100重量部に対し、好ましくは0.5~3重量部である。同触媒の配合量が0.01重量部未満ではカチオン硬化反応速度が極めて遅く、硬化は実質的に進行しない。逆に10重量部を超えると硬化速度の上昇効果が却って得られず、しかも微量の酸により該組成物の安定性が損なわれるので好ましくない。

【0024】本発明に係る粘着剤組成物は、その粘着剤としての諸特性を向上させるために前記諸成分に加えて、更に粘着付与剤(D)が配合されることが好ましい。しかし、粘着/剥離を何回か繰り返すような用途、例えば表示用ラベル等の場合は粘着付与剤の添加は必ずしも必要ではない。ここに使用される粘着付与剤としては、例えばロジン、重合ロジン、ロジン-グリセリンエステルの重合体、ロジン-ペンタエリスリトールエステルの重合体等のロジンエステル及びこれらに水素添加したロジン系樹脂、 $\beta$ -ビネン重合体、 $\alpha$ -ビネン重合体、変性ビネン重合体、混合ビネン重合体等のテルペン系樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、C<sub>5</sub>~C<sub>10</sub>の石油留分から得られる不飽和結合を有する脂肪族石油樹脂、脂環族石油樹脂、芳香族石油樹脂、クマロン樹脂、クマロン-インデン樹脂、クマロン-インデンスチレン共重合樹脂、キシレン樹脂、低分子量スチレン樹脂がある。

【0025】粘着付与剤(D)の添加量は、環状化合物(A)、高分子化合物(B)、粘着付与剤(D)の三成分の合計100重量%に対し、1~60重量%が好ましいが、15~40重量%がより好ましい。粘着付与剤(D)は多い程粘着力が高まる傾向を示すが、60重量%を超えると得られる粘着剤組成物が高粘度になり、その取扱いが難しくなる。更に該組成物自体の柔軟性が失われ、且つ粘着性が低下してくるので好ましくない。逆に、1重量%未満の添加量では粘着剤特有の諸特性、例えば粘着力の顕著な改善効果が見られない。

【0026】本発明に係る粘着剤組成物には必要に応じて、上記粘着付与剤(D)の添加に加えて更に、又は該粘着付与剤(D)の添加なしに可塑剤(E)又はオイル(F)が加えられる。可塑剤(E)又はオイル(F)は、ゴム状高分子化合物(B)の可塑化のために加えられる。環状化合物(A)の反応生成物である高分子量可

塑剤は前記(B)成分の可塑性が不十分な場合に効果的に機能する。可塑剤(E)又はオイル(F)の添加量は、前記三成分の合計100重量部に対し、1~20重量部が好ましい。ここで(E)又は(F)は、高分子量化合物(B)及び得られる粘着剤組成物との相溶性及び可塑性効果を考慮していずれかの成分の使用、又は両者の併用が選択される。なお、本発明に係る粘着剤組成物には必要に応じて更に、老化防止剤、紫外線吸収剤、軟化剤、レベリング剤、消泡剤等を添加することが出来る。

#### 【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて説明するが、発明の効果を判断する各種特性の測定方法について先ず説明する。

##### (a) 硬化時間

実施例等で得られた粘着剤組成物を厚さ50 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上にバーコーターで塗布し、UV照射装置(アイグラフィックス社製、商品名ECS-301、高圧水銀ランプ電力120W/cm、ランプ高さ10cm、コンベヤースピード5m/分、照射エネルギー190mW/cm<sup>2</sup>)に通して硬化させるが、UV照射直後より、粘着剤塗布面に指で軽く触れ、直ぐに放した時に、該塗布面の粘着剤が指に全く着かなくなる(即ち、指触フリー)までの時間を測定して硬化時間とした。

##### (b) ボールタック

実施例等で得られた粘着剤シートを幅2.5cm、長さ約25cmに切断しテープ状の試料とした。この試料の粘着面を上にして30度の傾斜面上に固定した。粘着面の斜面の途中に、水平方向に厚さ約20 $\mu$ mの非粘着性フィルムを置いて粘着面を覆い、斜面に境界線を作り、該境界線から斜面上方向100mmの箇所から、表面清浄なボールベアリング球を自然転落させた。この場合、該境界線上方100mm以内で、粘着力で自然停止する球のうちの最大直径(直径が1/32インチ単位で異なる各種の球を使用し、該インチ表示の分数値の分子の数字の最大のものを示す)をボールタック値とした(JIS Z 0237)。

##### (c) 剥離強度

上記同様に得られた粘着剤シートを幅2.5cm、長さ25cmに切断し、テープ状の試料とした。サンドペーパー(#280)で研磨したステンレス鋼板(厚さ0.5mm、幅2.5cm、長さ15cm)の一方の端部から約5cmの部分に約20 $\mu$ mの非粘着性テープで覆い、他方の端部より、貼付面の長さが約10cmになる様に試料テープを重ねて貼り、2kgのゴム張りローラーを用い、30cm/分の速さで1往復して圧着した。圧着後25℃で30分以上放置した後、試料テープの一端を180°折り返して、引張り試験機を用いて300mm/分の速度で剥離してその粘着剤シートの剥離強度

を測定した。単位はkg/2.5cmである。

##### (d) 保持力(ズレ変位、剪断応力に対する抵抗性)

上記同様に得られた粘着剤シートを幅2.5cm、長さ10cmに切断してテープ状の試料とした。この試料の一端をサンドペーパー(#280)で研磨したステンレス鋼板(厚さ0.5mm、幅2.5cm、長さ6cm)の端面部に、貼付面の長さが2.5cmになる様に貼り、2kgのゴム張りローラーを用い、30cm/分の速さで1往復して圧着した。圧着後25℃で30分以上放置した後、この試料のテープ側の一端に治具を介して全重量が1kgの荷重をかけ、60℃のオーブン内にステンレス鋼板の他端を保持して吊し、荷重が落下するまでの時間を測定して保持力とした。

【0028】(実施例1)環状化合物(A)として $\epsilon$ -カプロラクトン(A-1)(ダイセル化学工業社製、商品名ブラクセル M、分子量114、粘度6.6mPa $\cdot$ s(20℃))、ゴム状高分子化合物(B)としてエポキシ化スチレン-ブタジエンブロック共重合体(B-1)(ダイセル化学工業社製、商品名エポフレンドA1020、重量平均分子量約10万、エポキシ当量約500、MFR:190℃、2.16kgの条件下、10g/10min、破断伸び865%)、粘着付与剤(D)としてロジネスエステル(荒川化学工業社製、商品名KE-311、軟化点95℃、酸価9.6)及びカチオン硬化触媒(C)として芳香族スルホニウム塩(ダイセル化学工業社製、商品名DAICAT 11)を準備した。先ず、環状化合物(A-1)49重量部をセバラブルフラスコに入れ、80℃に加熱し、攪拌しながら(B-1)を21重量部加え、6~24時間攪拌し、ゴム状高分子化合物(B-1)の30重量%の溶解溶液を調製した。この溶液の70重量部((A-1)49重量部及び(B-1)21重量部から構成される)を別のセバラブルフラスコに入れ、粘着付与剤(D)を30重量部加え、120℃に加熱しながら均一な溶液になるまで約1時間攪拌した。これを更に攪拌しながら冷却し、溶液の温度が90℃以下になった時点でカチオン硬化触媒(C)を2重量部添加して液状の粘着剤組成物を得た。この組成物は粘度が高いため70~90℃に加熱し、厚み50 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上にバーコーターで塗布し、UV照射装置ESI-301(アイグラフィックス社製、ランプ電力120W/cm、ランプ高さ10cm、コンベヤースピード5m/分、照射エネルギー190mW/cm<sup>2</sup>)に通して硬化し、粘着剤シートを得た。この粘着剤シートはUV照射後、指触フリーとなる硬化時間は60秒以下であった。得られた粘着剤シートを用いて、前記諸条件下に各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0029】(比較例1)環状化合物(A-1)63重量部及びゴム状高分子化合物(B-1)7重量部を使用し、(B-1)の10重量%の溶解溶液を調製した。こ

11

の溶液の70重量部（（A-1）63重量部及び（B-1）7重量部から構成される）及び粘着付与剤（D）30重量部を使用した以外は実施例1と同様な方法で粘着剤組成物を得、これを用いて粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。上記配合比及び測定結果は表1に示した。

【0030】（実施例2）実施例1で使用した液状の粘着剤組成物のゴム状高分子化合物（B-1）の濃度を40重量%とし、環状化合物（A-1）及び（B-1）の配合比を変えた以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物及び粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0031】（実施例3）液状組成物の環状化合物としてモノエポキシド（A-2）（平均炭素数13個のアルキレンオキシド、商品名：AOEX24、重量平均分子量：196、ダイセル化学工業社製）を使用した以外は実施例2と同様にして粘着剤組成物及び粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0032】（実施例4）液状組成物に粘着性付与剤（D）を使用せず、環状化合物（A-2）とゴム状高分子化合物（B-1）の配合比を変えた以外は実施例3と同様にして粘着剤組成物及び粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0033】（実施例5）液状組成物のゴム状高分子化合物（B-2）としてエポキシ化天然ゴム（商品名ENR-50、エポキシ化率50%、加商（株）製）を使用し、その配合比を変えた以外は実施例3と同様にして粘着剤組成物及び粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0034】（実施例6）ゴム状高分子化合物（B-2）として実施例5同様のエポキシ化天然ゴムを使用

12

し、その濃度を20重量%とした以外は実施例5と同様にして粘着剤組成物及び粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0035】（比較例2）ゴム状高分子化合物（B）の濃度を5重量%とし、粘着性付与剤（D）を使用せず、環状化合物（A-1）とゴム状高分子化合物（B-1）との配合比を変えた以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物及び粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0036】（比較例3）環状化合物（A-2）とゴム状高分子化合物（B-1）の配合比を変えた以外実施例3と同様にして粘着剤組成物及び粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0037】（比較例4）粘着性付与剤（D）を使用せず、環状化合物（A-2）とゴム状高分子化合物（B-1）との配合比を変えた以外は実施例4と同様にして粘着剤組成物及び粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0038】（比較例5）ゴム状高分子化合物（B-2）としてエポキシ化天然ゴム（商品名ENR-50、エポキシ化率50%、加商（株）製）を使用し、環状化合物（A-1）との配合比を変えた以外は実施例1と同様にして粘着剤組成物及び粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0039】（比較例6）環状化合物（A-2）とゴム状高分子化合物（B-2）の配合比を変えた以外は実施例5と同様にして粘着剤組成物及び粘着剤シートを作成し、各種特性を測定した。配合比及び測定結果は表1に示した。

【0040】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
A-1	49	42					83	95			88	
A-2			42	60	56	56			68	95		65
B-1	21	28	28	40			7	5	7	5		
B-2					14	14					7	5
D	30	30	30		30	30	30		30		30	30
C	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硬化時間(分)	1分以下	1分以下	1分以下	1分以下	1分以下	1分以下	30分 以上	硬化せず	30分 以上	硬化せず	3分	3分
性	ボールタック	6-8	5-7	6-8	3以下	7-9	6-8	-	6-8	-	5-7	5-7
剥離強度*	0.9	0.7	0.8	0.5	0.9	0.6	0.3	-	0.3	-	0.4	0.4
保持力(分)	20	50	80	6以下	20	60以上	5以下	-	5以下	-	5以下	6以下

A-1: α-プロラクトン (TM, プラクセルM)、A-2: モノエポキシ (TM, AO2224)、  
 B-1: エポキシ化スチレン、ブタジエンアロック共重合体 (TM, エポフレノVA1080)、B-2: エポキシ化スチレン、ブタジエンアロック共重合体 (TM, エポフレノVA1080)、  
 C: カチオン硬化触媒 (TM, DAIKAT 11)、D: ロジウムエステル (TM, RES-311)、  
 剥離強度\*: 単位 (kg/8.6cm)

【0041】前記の比較例の結果について説明する。比較例1では、該組成物は粘度は比較的低いが、硬化に30分の時間を要し、粘着剤シートは剥離力及び保持力が弱く、実用的なものではなかった。比較例2では、組成物が実質的に硬化しなかった。その理由は、ゴム状高分子化合物の使用量が少ないうえに、架橋密度が低くなり過ぎたためであらうと考えられる。比較例3では、ゴム状高分子化合物の使用量が少ないうえに、架橋密度が低くなり硬化に時間を要した。剥離強度および保持量も不十分であった。比較例4では、粘着剤シートは実質的に硬化しなかった。その理由は、ゴム状高分子化合物の使用量が少ないうえに、架橋密度が低くなり過ぎたためであると考えられる。比較例5では、ゴム状高分子化合物の使用量が少ないうえに、架橋密度が低くなり硬化に時間\*

40 \*を要した。剥離強度、保持量共に不十分であった。比較例6では、粘着剤シートを作成したが実質的に硬化しなかった。ゴム状高分子化合物の使用量が少ないうえに、架橋密度が低くなり硬化に時間を要した。剥離強度および保持量も不十分であった。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明によれば、特定の環状化合物、ゴム状高分子化合物にカチオン硬化触媒を、好ましくは粘着付与剤を配合することにより、溶剤を使用することなく溶液状の粘着剤組成物を得ることができる。さらに、この組成物を粘着剤シート用基材上に塗布し、UV照射することにより硬化皮膜を形成する、粘着強度の高い粘着剤組成物を得ることができる。

## フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 J 153/02

C 0 9 J 153/02

163/00

163/00

Fターム(参考) 4J002 AF022 BA012 BC022 BK002  
BP011 CC072 CC122 CD181  
EL016 EL056 EL066 EL086  
EQ037 EV257 EZ007 FA008  
FD020 GJ01  
4J029 AA02 AB07 AC02 AE13 EG09  
JB061 JC131 JC381 KB03  
KD12 KH01  
4J040 BA172 BA202 DK012 DM011  
DM012 DN032 DN072 EC211  
EC212 ED011 ED012 EE021  
EE022 EL012 GA11 HB42  
HB43 HB44 JB08 JB09 KA14  
KA26 KA29 KA31 KA38 LA01  
LA06